近共晶成分 Ni-P 非晶合金微结构特征的原子模拟分析

彭 超 李 媛 邓永和 彭 平

(湖南大学材料科学与工程学院 长沙 410082)

摘 要 采用分子动力学方法模拟了 $Ni_{100-x}P_x$ (x=19.0, 19.4, 19.6, 19.8, 20.0, 21.0)合金在冷速为 5×10^{12}K/s 下的快速凝固过程，并采用 Voronoi 多面体指数 $\langle n_3, n_4, n_5, n_6\rangle$ 和团簇类型指数 $(Z\,n_i/(ijkl)_i \ldots)$ 对其局域原子结构进行了表征。结果发现：Ni 原子的团簇属性主要是高配位(Z≥12)的 Frank-Kasper 团簇及其变形结构，典型的化学短程序为 $Ni_{Z-2}P_3$，基本团簇间可通过交叉共享(IS)联结形成中程序结构；而 P 原子的局域结构除了 Z=10 的 BSAP 多面体外，还存在大量高配位(特别是 Z=12)的 Frank-Kasper 结构形态，典型的化学短程序为 $Ni_{12}P$；并且，P 芯基本团簇的壳层原子全部为 Ni，其间只能通过顶点共享(VS)、边共享(ES)和面共享(FS)联结形成扩展团簇。BSAP 多面体及其相关结构被证实对 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶合金的形成具有重要影响，其数量在共晶点 x=19.6 时最多，偏离共晶点越远，所占比例越小，其结果与不同浓度下 $Ni_{100-x}P_x$ 合金非晶形成能力的变化趋势一致。这可能就是 Ni-P 合金在共晶点具有最强非晶形成能力的原因。

关键词 Ni-P 非晶合金，分子动力学，BSAP 结构，非晶形成能力

中图分类号 TG139 **文章编号** 0412-1961(2017)00-0000-00

Atomistic Simulation for Local Atomic Structures of Amorphous Ni-P Alloys with Near-eutectic Compositions

PENG Chao, LI Yuan, DENG Yonghe, PENG Ping

School of Material Science & Engineering, Hunan Universuty, Changsha 410082, China

Correspondent: PENG Ping, professor, Tel: 13873119465, Email: ppeng@hnu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51071065 and 51428101)

Manuscript received 2017-05-14, in revised form 2017-05-22

ABSTRACT $Ni_{100-x}P_x$ alloys with near-eutectic compositions have a strong glass forming ability (GFA), but the micro structure prototypes and their evolution in various solidification processes are still unclear now. To reveal their unique structures, a series of molecular dynamics simulations for the rapid solidification process of liquid $Ni_{100-x}P_x$ (x=19.0, 19.4, 19.6, 19.8, 20.0, 21.0) alloys were performed at a cooling rate of 5×10^{12} K/s, and their local atomic configurations at 300 K were characterized by Voronoi polyhedron index $\langle n_3, n_4, n_5, n_6\rangle$ and cluster type index $(Z\,n_i/(ijkl)_i \ldots)$. The results show that the local atomic structures of Ni atoms are mainly Frank-Kasper clusters with high coordination (Z≥12) as well as their distorted configurations. Their chemical short-range orders are mostly $Ni_{Z-2}P_3$, and these basic clusters can be further aggregated into medium-range orders (MROs) by intercross-sharing (IS) linkages. The majority of P-centered clusters are bi-capped square Archimedean anti-prism (BSAP) polyhedrons, but lots of Frank-Kasper clusters with higher coordination exist in the amorphous $Ni_{100-x}P_x$ alloys. Their typical chemical short-range orders are $Ni_{12}P$. In these short range orders (SROs) centered by P, all shell atoms are found to be Ni atoms, and no MRO can be detected except for their extended clusters linked by vertex-sharing (VS), edge-sharing (ES) and face-sharing (FS). The BSAP polyhedrons and their correlative structures play a crucial role in the formation of amorphous $Ni_{100-x}P_x$ alloy. Their quantity is

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.51071065 和 514028101
收稿日期 2017-05-14 定稿日期 2017-05-22
作者简介 彭 超，男，1990 年生，硕士生
通讯作者 彭 平，ppeng@hnu.edu.cn，主要从事金属凝固过程模拟与合金强韧化设计的研究
DOI 10.11900/0412.1961.2017.00185

demonstrated to have a significant impact on the glass transformation of rapidly solidified $Ni_{100-x}P_x$ alloys. It is found that the number of BSAP polyhedrons and their deformed structures at eutectic composition point x=19.6 is the largest among $Ni_{100-x}P_x$ alloys, and the farther x deviates from the eutectic composition point, the smaller the proportion of BSAP polyhedrons and their structures more related to all P-centered clusters, which are consistent with the variation tendency of GFAs of $Ni_{100-x}P_x$ alloys. Maybe, it could be responsible for the existence of the strongest GFAs at the eutectic composition point of $Ni_{100-x}P_x$ alloys.

KEY WORDS amorphous Ni-P alloy, molecular dynamics, BSAP cluster, glass forming ability

自从 20 世纪 50 年代 Brenner 和 Riddle[1]用电化学沉积法制得 Ni-P 合金镀层以来，Ni-P 合金的结构与性能已被大量研究[2~6]。由于高磷合金为非晶结构，不存在晶界、位错等晶体缺陷与化学成分偏析，加上其表面不容易形成钝化膜，具有耐腐蚀与耐磨损等优良的化学和力学性能，已被广泛应用于机械、化工、电子、石油等工业领域[5,6]。

$Ni_{100-x}P_x$ 合金具有强的非晶形成能力，除了电化学沉积可获得非晶镀层外，通过快淬还可在较宽浓度范围内(x=16.5~21.0)(原子分数，%，下同)制备出非晶薄带。根据 Nash[7]绘制的 Ni-P 合金平衡相图，这些合金浓度正好位于其共晶点(x=19.0, T_m=1143 K)附近，但是，其给出的共晶点受到了质疑。Schmetterer 等[8]发现富 Ni 合金真实的共晶温度为 1163K，Huang 等[9]进一步指出其共晶点浓度为 x=19.6。据此，Huang 等[10]制备出了不同 P 含量 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶合金薄带，通过对 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶约化玻璃转变温度 $T_{rg}=T_g/T_m$ (T_g 与 T_m 分别为玻璃转变温度和平衡熔点)与临界厚度 D_c 的测试，发现在共晶点 x=19.6 时非晶薄带 D_c 最大且 T_{rg} 最高，表明过渡金属-类金属(TM-M)合金在共晶点附近非晶形成能力最强。

大量研究[11~14]表明：非晶形成能力与合金内部的局域原子结构密切相关。Bennett 和 Wright[15]发现 $Ni_{100-x}P_x$ (x=19, 21, 23, 24, 26)非晶镀层的最近邻原子数一般为 13.0。依据其晶化相结构，Lu 等[16,17]推测其中可能存在 2 类有序原子团，即分别形成 Ni 固溶体和 Ni_3P 化合物的 Ni-Ni 型与 Ni-P 型结构单元。基于 EXAFS (extended X-ray absorption fine structrue)精细谱分析，结合 Monte Carlo 模拟，Luo 和 Ma[18]揭示 $Ni_{80}P_{20}$ 非晶合金的 Voronoi 多面体主要是<0,2,8,0>带 2 个半八面体的 Archimedean 反棱柱(bi-capped square Archimedean antiprism，BSAP)团簇。这些研究初步揭示了 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶合金的微结构特征，但是没有考虑合金局域原子结构与 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶形成能力间的关联。既然 $Ni_{100-x}P_x$ 合金在 x=19.6 时具有最强的非晶形成能力[10]，在这个浓度点，很可能具有某些独特的结构特征，因此本工作拟在共晶点附近针对不同浓度 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶合金的局域原子结构进行比较深入的研究。

1 计算条件及方法

分子动力学(molecular dynamics，MD)模拟采用 LAMMPS 程序[19]。将模拟体系置于一个立方盒子中，在该盒子中按 $Ni_{100-x}P_x$ (x=19.0,19.4,19.6,19.8,20.0,21.0)原子比例随机放入 10000 个原子。采用等温等压系综(NPT)、周期性边界条件和 EAM (Embedded Atom Method)原子间相互作用势[20]。模拟起始温度设为 1600 K，时间步长设为 1 fs，恒温恒压(P=0)调节采用修正的 Nose-Hoover 方法[21]，求解运动方程采用 Verlet 算法[22]。首先让系统等温运行 1 ns，使之处于平衡态，再以 5×10^{12} K/s 的冷却速率让系统冷却至 300 K，期间每隔 5 K 记录一次数据，以测量系统在该温度下每个原子的坐标、速度。然后通过双体分布函数、Voronoi 多面体指数[23]和原子团类型指数[24,25]对不同凝固阶段的微结构进行表征。

2 模拟结果与讨论

2.1 双体分布函数

图 1 给出了在 300 K 时不同浓度 $Ni_{100-x}P_x$ 合金快凝固体的双体分布函数 $g(r)$。由图 1a 可见：合金总双体分布函数 $g_{tot}(r)$曲线第二峰劈裂成了 2 个次峰，呈明显的肩型，表明快凝固体具有典型的非晶结构特征，其平均每个原子的配位数 $Z\approx12.4$。图 1b 进一步显示 Ni 的平均 Ni 原子和 P 原子近邻分别约为 10.5 和 2.4，而偏双体分布函数 $g_{P-P}(r)$曲线第一峰缺失，表明合金中 P 与 P 原子间直接成键的概率非常低，即 P 的平均 P 原子近邻为 0。

2.2 Voronoi 多面体指数法分析

双体分布函数$g(r)$仅能给出原子的一维统计分布，无法精确描述体系中原子的三维组态结构信息。为此，本工作首先采用Voronoi多面体指数方法(Voronoi polyhedron index method，VPIM)对$Ni_{100\text{-}x}P_x$非晶合金的局域原子结构进行了表征。与Wigner-Seitz原胞类似[26]，Voronoi嵌块分割技术[21]采用以相邻原子中垂面所围最小密闭多面体$\langle n_3, n_4 \ldots n_i \ldots \rangle$来描述一个中心原子与其邻近原子组成的局域原子组态，其中n_i表示Voronoi多面体中i边形面的数目，$\sum n_i = Z$表示中心原子的近邻原子数目。在实际应用中，需要引入参数修正[28~30]，以消除小边角、小平面引起的Voronoi多面体畸变，一般采用4指数$\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$来表征中心原子的团簇结构类型。

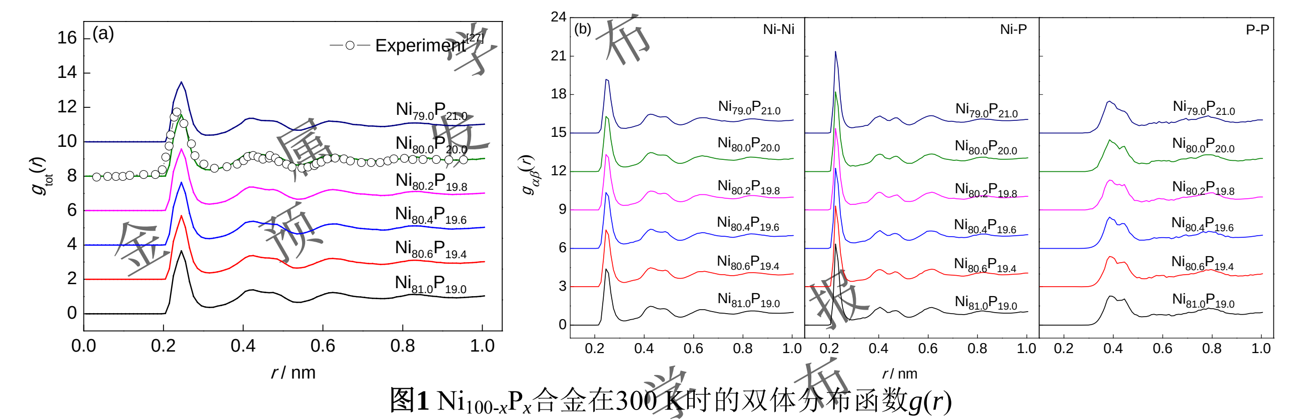


图1 $Ni_{100\text{-}x}P_x$合金在300 K时的双体分布函数$g(r)$

Fig.1 Pair distribution functions $g(r)$ for rapidly solidified $Ni_{100\text{-}x}P_x$ alloys at 300 K.

(a) Total pair distribution function $g_{tot}(r)$ (b) partial pair distribution function $g_{\alpha\beta}(r)$

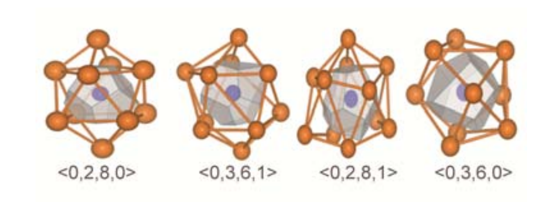
表1 300 K时$Ni_{80.4}P_{19.6}$非晶合金Voronoi多面体的种类与数量

Table 1 Numbers of various Voronoi polyhedrons in rapidly solidified $Ni_{80.4}P_{19.6}$ alloys at 300 K

Voronoi Index	Number			Voronoi Index	Number		
	Ni-centered	P-centered	Total		Ni-centered	P-centered	Total
<0, 3, 6, 0>	0	355	355	<0, 1, 10, 2>	1089	3	1092
<0, 4, 4, 1>	0	63	63	<0, 3, 6, 4>	917	1	918
<0, 2, 8, 0>	18	373	391	<0, 2, 8, 3>	383	0	383
<0, 3, 6, 1>	26	349	375	<0, 3, 6, 5>	143	0	143
<0, 4, 4, 2>	9	118	127	<0, 4, 4, 5>	132	0	132
<0, 2, 8, 1>	361	261	622	<0, 3, 8, 2>	48	0	48
<0, 3, 6, 2>	146	64	210	<0, 2, 10, 1>	46	0	46
<0, 4, 4, 3>	118	63	181	<0, 4, 6, 3>	45	0	45
<0, 4, 6, 1>	26	10	36	<1, 2, 5, 4>	40	0	40
<0, 0, 12, 0>	640	48	688	<0, 3, 7, 3>	39	0	39
<0, 2, 8, 2>	1112	30	1142	<0, 5, 2, 6>	34	0	34
<0, 3, 6, 3>	719	12	731	<0, 2, 8, 4>	359	0	359
<0, 4, 4, 4>	267	4	271	<0, 0, 12, 2>	117	0	117
<0, 4, 6, 2>	71	2	73	<1, 0, 9, 3>	36	0	36
<0, 3, 7, 2>	48	0	48	<0, 1, 10, 3>	270	0	270
<0, 2, 10, 0>	33	1	34	<0, 4, 4, 6>	38	0	38
<0, 3, 8, 1>	31	2	33	<0, 4, 5, 4>	38	0	38
<1, 2, 6, 3>	31	0	31	<0, 5, 2, 5>	35	1	36
<0, 4, 5, 3>	27	0	27	<0, 1, 10, 4>	60	0	60
Sum: 7552 Ni-centered + P-centered 1760 = 9312							

表 1 示出了 x=19.6 时 $Ni_{100\text{-}x}P_x$ 非晶合金主要 Voronoi 多面体的种类与数量，其它浓度也具有类似的分布。从表 1 可见，$Ni_{100\text{-}x}P_x$ 非晶合金中存在各种各样的 Voronoi 多面体，其中以 12 和 13 配位的多面体最多，如<0, 2, 8, 2>、<0, 1, 10, 2>和<0, 3, 6, 4>。在这些 Voronoi 多面体中，绝大部分以 P 为中心的 Voronoi 团簇

只在 Z<12 时出现，Z≥12 的高配位结构则基本上是 Ni 芯团簇。体系中也存在大量的二十面体<0, 0, 12, 0>及其变形结构(如<0, 2, 8, 2>和<0, 3, 6, 3>)[31]，但它们的中心原子大部分是 Ni 而不是 P。以 P 为芯的 Voronoi 团簇主要是<0, 2, 8, 1>、<0, 2, 8, 0>、<0, 3, 6, 1>和<0, 3, 6, 0>。经三维可视化软件绘图发现：<0, 2, 8, 0>为标准 BSAP 多面体，<0, 3, 6, 1>是变形 BSAP 多面体，<0, 3, 6, 0>为带三个半八面体的三角棱柱(tri-capped trigonal prism，TTP)多面体，<0, 2, 8, 1>则是标准二十面体<0, 0, 12, 0>的缺陷结构[31]，如图 2 所示。



Color online

图2 $Ni_{100-x}P_x$非晶合金中典型Voronoi多面体结构示意图

Fig.2 Schematic of typical Voronoi polyhedrons in amorphous $Ni_{100-x}P_x$ alloys

2.3 团簇类型指数法分析

团簇类型指数法(是一种基于Honeycutt-Andersen (H-A)键型分析的局域原子结构表征方法[32]，通常采用$(Z\, n_i/(ijkl)_i\, ...)$标度中心原子的团簇属性[33]。其中$(ijkl)$为H-A键型指数，n_i表示中心原子与其近邻原子间存在的$(ijkl)_i$键对数目，$Z=\sum n_i$为中心原子的配位数。

表2 300 K时$Ni_{80.4}P_{19.6}$非晶合金CTIM团簇的主要种类与数量

Table 2 Type and corresponding numbers of typical cluster type index method (CTIM) clusters in rapidly solidified $Ni_{80.4}P_{19.6}$ alloys at 300 K

CTIM cluster	Number		
	Ni-centered	P-centered	Total
(10 2/1441 8/1551)	0	42	42
(10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431)	0	40	40
(11 2/1441 8/1551 1/1661)	1	100	101
(11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431)	4	61	65
(11 2/1441 4/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	0	39	39
(12 2/1441 8/1551 2/1661)	40	164	204
(12 8/1551 2/1541 2/1431)	100	52	152
(12 12/1551)	92	41	133
(12 2/1441 4/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	28	57	85
(12 3/1441 6/1551 3/1661)	8	56	64
(12 2/1441 5/1551 1/1661 3/1541 1/1431)	20	34	54
(12 1/1441 6/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	14	25	39
(12 2/1441 4/1551 2/1661 3/1541 1/1321)	2	36	38
(12 4/1441 4/1551 4/1661)	1	32	33
(12 7/1551 2/1541 2/14321 1/1311)	24	6	30
(13 1/1441 10/1551 2/1661)	284	31	315
(13 3/1441 6/1551 4/1661)	149	74	223
(13 1/1441 6/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	129	24	153
(13 2/1441 4/1551 3/1661 2/1541 2/1431)	83	35	118
(13 1/1441 7/1551 1/1661 3/1541 1/1431)	107	4	111
(13 8/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	101	5	106
(13 2/1441 8/1551 3/1661)	68	29	97



(13 3/1441 3/1551 3/1661 3/1541 1/1431)	55	29	84
(13 2/1441 5/1551 2/1661 3/1541 1/1431)	51	22	73
(13 8/1551 1/1661 3/1541 1/1321)	47	4	51
(13 4/1441 4/1551 5/1661)	16	26	42
(13 1/1441 5/1551 2/1661 2/1541 2/1431 1/1321)	36	3	39
(14 2/1441 8/1551 4/1661)	316	5	321
(14 3/1441 6/1551 5/1661)	165	25	190
(14 1/1441 10/1551 3/1661)	175	3	178
(14 1/1441 7/1551 2/1661 3/1541 1/1431)	155	0	155
(14 2/1441 5/1551 3/1661 3/1541 1/1431)	119	1	120
(14 4/1441 4/1551 6/1661)	88	25	113
(14 1/1441 6/1551 3/1661 2/1541 2/1431)	81	1	82
(14 9/1551 1/1661 3/1541 1/1431)	82	0	82
(14 2/1441 4/1551 4/1661 2/1541 2/1431)	77	2	79
(14 3/1441 3/1551 4/1661 3/1541 1/1431)	58	4	62
(14 12/1551 2/1661)	54	0	54
(14 8/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	49	0	49
(15 2/1441 8/1551 5/1661)	168	0	168
(15 1/1441 10/1551 4/1661)	135	1	136
(15 3/1441 6/1551 6/1661)	94	2	96
(15 1/1441 7/1551 3/1661 3/1541 1/1431)	84	0	84
(15 2/1441 5/1551 4/1661 3/1541 1/1431)	47	0	47
(15 4/1441 4/1551 7/1661)	45	1	46
(15 9/1551 2/1661 3/1541 1/1431)	37	0	37
(16 2/1441 8/1551 6/1661)	38	0	38
(16 1/1441 10/1551 5/1661)	34	0	34
Sum	3561	1141	4702

表3 300 K时$Ni_{80.4}P_{19.6}$非晶合金中Ni芯典型CTIM团簇的化学序

Table 3 Types of chemical short-range orders of typical Ni-centered CTIM basic clusters and corresponding numbers in amorphous $Ni_{80.4}P_{19.6}$ alloys at 300 K

CTIM cluster	Number	$Ni_{Z+1-x}P_x$				
		x=0	x=1	x=2	x=3	x=4
(14 2/1441 8/1551 4/1661)	316	0	0	91	186	39
(13 1/1441 10/1551 2/1661)	284	0	10	141	127	6
(14 1/1441 10/1551 3/1661)	175	0	1	47	112	15
(15 2/1441 8/1661 5/1661)	168	0	2	33	87	46
(14 3/1441 6/1551 5/1661)	165	0	1	29	105	30
(14 1/1441 7/1551 2/1661 3/1541 1/431)	155	0	7	63	72	13
(13 3/1441 6/1551 4/1661)	149	0	11	60	72	6
(15 1/1441 10/1551 4/1661)	135	0	0	21	74	40
(13 1/1441 6/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	129	0	4	56	62	7
(14 2/1441 5/1551 3/1661 3/1541 1/1431)	119	0	2	20	83	14
(13 1/1441 7/1551 1/1661 3/1541 1/1431)	107	0	0	48	59	0
(13 8/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	101	0	8	29	61	3
(12 8/1551 2/1541 2/1431)	100	0	6	72	22	0

分析发现，近共晶成分$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中的CTIM团簇种类多达330余种。以x=19.6为例，表2示出了数量在30个以上典型CTIM团簇的分布情况。从表2可见，$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中Ni原子的团簇属性存在各种各样的结构形态，但以高配位Frank-Kasper团簇[34]及其变形结构为主，如Z=14的(14 2/1441 8/1551 4/1661)、(14 1/1441 10/1551 3/1661)和(14 3/1441 6/1551 5/1661)、Z=13的(13 1/1441 10/1551 2/1661)和(13 3/1441 6/1551 4/1661)以及Z=15的(15 2/1441 8/1551 5/1661)和(15 1/1441 10/1551 4/1661)等，而P原子的团簇属性虽然以低配位(Z<12)团簇为主，但也大量存在着某些高配位(Z≥12)的Frank-Kasper团簇及其变形结构，如Z=12的(12 2/1441 8/1551 2/1661)和Z=13的(13 3/1441 6/1551 4/1661)等。Ni芯CTIM团簇的典型化学短程序为$Ni_{Z-2}P_3$，对应Z=14, 13, 15，分别为$Ni_{12}P_3$、$Ni_{11}P_3$和$Ni_{13}P_3$，以及少量的$Ni_{13}P_2$、$Ni_{12}P_2$和$Ni_{12}P_4$，不存在纯Ni_{Z+1}团簇的情形，参见表3。

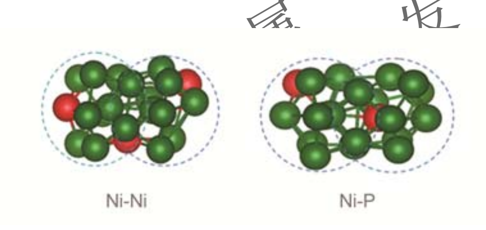
原子组态结构的图示化分析表明：无论高配位还是低配位，以P为芯的CTIM团簇的壳层原子都是Ni。对应着Z=10, 11, 12, 13, 14, 15，P芯CTIM团簇的统计结果分别为：82, 200, 504, 286, 64, 4，表明其主要的化学短程序为$Ni_{12}P$以及少量的$Ni_{13}P$和$Ni_{11}P$。这些P芯团簇大都以孤立团簇的形式存在，仅仅少部分可通过顶点共享(vertex sharing，VS)、边共享(edge sharing，ES)或面共享(face sharing，FS)方式形成扩展团簇[35]，没有发现任何以交叉共享(intersect sharing，IS)模式存在的中程序结构[36]，参见表4。但Ni芯团簇除了可形成大的扩展团簇外，还可通过IS联结形成中程序，甚至与P芯团簇键合形成Ni-P混合团簇，如图3所示。P芯团簇虽然不能形成中程序，但以P为中心的CTIM团簇中壳层Ni原子数却高达7992，占到了总数8040的99.4%。因此，下面关于$Ni_{100-x}P_x$非晶合金局域原子结构的特征分析将以P芯团簇为例来完成。

表4 300 K时$Ni_{80.4}P_{19.6}$非晶合金中(12 2/1441 8/1551 2/1661)与(13 3/1441 6/1551 4/1661)团簇的联结

Table 4 Various linkages of basic clusters in (13 3/1441 6/1551 4/1661) and (12 2/1441 8/1551 2/1661) clusters in rapidly solidified $Ni_{80.4}P_{19.6}$ alloys at 300 K

Core	Total	(13 3/1441 6/1551 4/1661)					Core	Total	(12 2/1441 8/1551 2/1661)				
		Isolated	VS	ES	FS	IS			Isolated	VS	ES	FS	IS
Ni	149	78	11	5	13	7	Ni	40	22	3	1	2	1
P	74	37	3	3	5	0	P	164	87	18	6	12	0
Ni & P	223	0	13	6	5	18	Ni & P	204	0	2	6	4	4

Note: Isolated denotes the number of isolated basic clusters. VS, ES, FS and IS represent the numbers of vertex sharing, edge sharing, face sharing and intersect sharing between basic clusters, respectively



Color online

图 3 2 个(13 3/1441 6/1551 4/1661)基本团簇之间 IS 联结示意图.

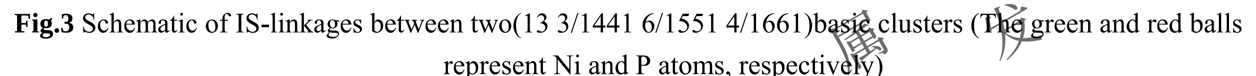


Fig.3 Schematic of IS-linkages between two(13 3/1441 6/1551 4/1661)basic clusters (The green and red balls represent Ni and P atoms, respectively)



2.4 $Ni_{100-x}P_x$ 非晶合金中 P 原子的局域特征结构分析

以溶质原子P为中心的Voronoi多面体种类与数量如表5所示。由表5可见，被统计的P芯Voronoi多面体在所有$Ni_{100-x}P_x$合金中均超过了80%，其中尤以<0, 2, 8, 0>、<0, 3, 6, 1>、<0, 2, 8, 1>、<0, 3, 6, 0>数目为多，并且<0, 2, 8, 0>及其变形结构<0, 3, 6, 1>占到了总数的约35%，表明BSAP多面体确是$Ni_{100-x}P_x$非晶合金P芯团簇的特征结构[18,37]。此外，还存在大量的TTP多面体<0, 3, 6, 0>与缺陷二十面体<0, 2, 8, 1>。其它如二十面体<0, 0, 12, 0>以及<0, 4, 4, 1>、<0, 4, 4, 2>、<0, 3, 6, 2>和<0, 4, 4, 3>等则相对较少。经图示化分析发现，这些非主流的Voronoi多面体主要是Z=9和Z=11的Frank-Kasper团簇[37]和它们的变形结构。

图4进一步给出了$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中<0, 2, 8, 0>与<0, 3, 6, 1>多面体数目随P含量的变化。从图4可见，

标准BSAP多面体及其变形结构，在不同浓度$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中所占比例虽然不同，但在共晶点x=19.6时均呈最大值，其结果刚好与以T_{rg}表征的$Ni_{100-x}P_x$合金非晶形成能力的变化趋势[10]一致。这暗示着P芯BSAP多面体及其变形结构与$Ni_{100-x}P_x$合金非晶形成能力存在着某种联系：体系中BSAP多面体及其变形结构数量越多，则$Ni_{100-x}P_x$合金的非晶形成能力越强。

表5 快凝$Ni_{100-x}P_x$合金在300 K时以溶质原子P为中心的典型Voronoi多面体分布

Table 5 Numbers of various Voronoi polyhedrons centered at P atoms in rapidly solidified $Ni_{100-x}P_x$ alloys at 300 K

(%)

Voronoi	$Ni_{100-x}P_x$					
index	x=19.0	x=19.4	x=19.6	x=19.8	x=20.0	x=21.0
<0,0,12,0>	2.79	2.22	2.45	2.17	2.95	3.05
<0,2,8,0>	17.26	18.56	19.03	18.79	18.60	15.33
<0,2,8,1>	15.58	14.90	13.32	12.53	16.65	14.43
<0,3,6,0>	13.84	13.51	18.11	17.83	12.95	14.57
<0,3,6,1>	17.11	17.42	17.81	17.32	17.10	15.67
<0,3,6,2>	4.11	2.73	3.27	2.37	4.45	4.38
<0,4,4,1>	2.00	1.80	3.21	2.63	2.00	2.86
<0,4,4,2>	4.95	4.59	6.02	5.61	4.95	5.67
<0,4,4,3>	4.89	4.28	3.21	3.54	5.05	4.90
Sum	82.53	80.01	86.43	82.79	84.70	80.86

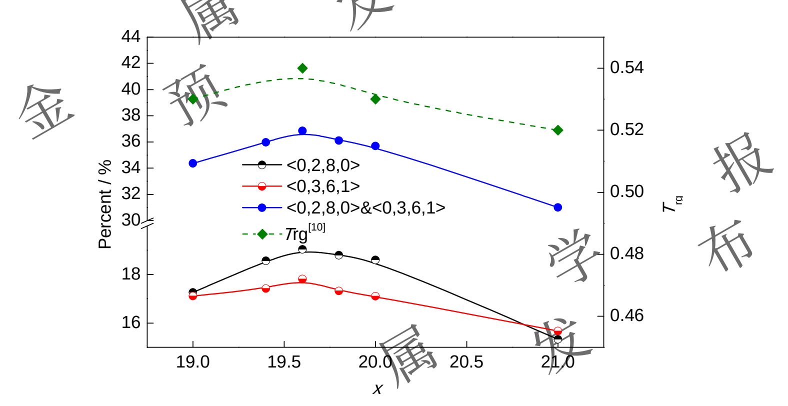


图4 $Ni_{100-x}P_x$非晶合金中P芯BSAP多面体<0, 2, 8, 0>及其变形结构<0, 3, 6, 1>的分数随x的变化

Fig.4 Percentages of BSAP polyhedrons <0,2,8,0> and their deformed configurations <0,3,6,1> in amorphous $Ni_{100-x}P_x$ alloys as a function x.

考虑到原子团类型指数法与Voronoi多面体指数法在表征$Ni_{80.4}P_{19.6}$非晶合金局域原子结构时的差别，特别是考虑到$(Z\,n_i/(ijkl)_i\,...)$比$\langle n_3, n_4, n_5, n_6\rangle$更能在细节上反映局域原子结构的变化[24](如由于没有考虑多边形面的形状，<0, 12, 0, 0>无法区分是fcc还是hcp基本团簇，而在CTIM中，这2个晶体类基本团簇则可通过(12 12/1421)和(12 6/1421 6/1422)来辨别等)，本工作进一步采用CTIM方法对$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中典型P芯CTIM团簇进行了分析，结果如表5所示。由表可见，在这些P芯CTIM团簇中，标准BSAP团簇(10 2/1441 8/1551)及其变形结构(10 4/1551 2/1422 4/1431)、(10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431)、(10 1/1441 2/1551 1/1421 2/1541 4/1431)数目并不多，P的局域原子组态主要是Z=12的(12 2/1441 8/1551 2/1661)、(12 2/1441 4/1551 2/1661 2/1541 2/1431)、(12 3/1441 6/1551 3/1661)、(12 8/1551 2/1541 2/1431)，以及Z=11的(11 2/1441 8/1551 1/1661)、(11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431)和Z=13的(13 3/1441 6/1551 4/1661)等。这些种类繁多的典型团簇虽然影响到CTIM对表征体系局域原子结构的特征提取[24]，但是它们总的数量，特别是其中Z=10和Z=12的CTIM团簇数量，随P浓度的变化却呈现出与BSAP多面体类似的变化趋势，参见图5。表明溶质原子P的典型局域结构在某种程度上确能表征$Ni_{100-x}P_x$合金的非晶形成能力。

表6 300 K时$Ni_{100-x}P_x$非晶合金中以溶质原子P为中心的主要CTIM团簇种类及数目

Table 6 Types and numbers of typical CTIM cluster centered at P atoms in rapidly solidified $Ni_{100-x}P_x$ alloys at 300 K

Cluster type	$Ni_{100-x}P_x$					
	x=19.0	x=19.4	x=19.6	x=19.8	x=20.0	x=21.0
(10 4/1551 2/1422 4/1431)	19	20	24	21	21	22
(10 1/1441 2/1551 1/1421 2/1541 4/1431)	27	27	22	21	25	24
(10 1/1441 5/1551 1/1541 3/1431)	29	37	40	35	36	45
(10 2/1441 8/1551)	24	26	42	38	32	23
(11 1/1441 5/1551 1/1661 2/1541 1/1431 1/1321)	33	27	23	20	29	35
(11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431)	65	58	61	66	78	58
(11 2/1441 4/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	26	32	39	38	28	37
(11 2/1441 8/1551 1/1661)	79	89	100	93	90	92
(11 4/1441 4/1551 3/1661)	20	26	23	25	29	32
(12 8/1551 2/1541 2/1431)	33	33	52	50	49	45
(12 12/1551)	35	20	41	27	32	21
(12 1/1441 6/1551 1/1661 2/1541 2/1431)	29	25	25	21	21	22
(12 2/1441 4/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	47	72	57	61	64	54
(12 2/1441 4/1551 2/1661 3/1541 1/1321)	35	22	36	28	32	29
(12 2/1441 5/1551 1/1661 3/1541 1/1431)	35	38	34	31	44	27
(12 2/1441 8/1551 2/1661)	112	123	164	143	138	126
(12 3/1441 2/1551 3/1661 2/1541 2/1431)	19	22	23	20	23	24
(12 3/1441 6/1551 3/1661)	52	48	56	53	55	49
(12 4/1441 4/1551 4/1661)	25	20	32	21	23	25
(13 1/1441 6/1551 2/1661 2/1541 2/1431)	26	24	24	28	21	22
(13 1/1441 10/1551 2/1661)	23	27	31	28	20	25
(13 2/1441 4/1551 3/1661 2/1541 2/1431)	21	21	35	22	20	23
(13 2/1441 5/1551 2/1661 3/1541 1/1431)	21	20	22	25	27	24
(13 2/1441 8/1551 3/1661)	20	21	29	24	20	23
(13 3/1441 3/1551 3/1661 3/1541 1/1431)	22	26	29	27	26	29
(13 3/1441 6/1551 4/1661)	73	73	74	82	71	58
(13 4/1441 4/1551 5/1661)	19	23	26	20	21	23
(14 3/1441 6/1551 5/1661)	21	24	25	26	22	21
(14 4/1441 4/1551 6/1661)	22	26	25	24	24	25
Sum	1012	1050	1214	1118	1121	1063
Sum/x×10000%	53.26	54.12	61.94	56.46	56.05	50.62

分析发现，表5中许多Z=10的BSAP多面体及其变形结构，实际上是某些高配位(Z≥11)CTIM团簇，如(11 2/1441 8/1551 1/1661)和(12 2/1441 8/1551 2/1661)等，只不过是这些CTIM团簇在VPIM表征中一部分与多边形小面对应的配位原子被Voronoi嵌块分割技术参数修正掉了的，如图6所示。因此，图4中BSAP多面体与图5中Z=10和Z=12 CTIM团簇随P浓度的变化趋势应是一样的。

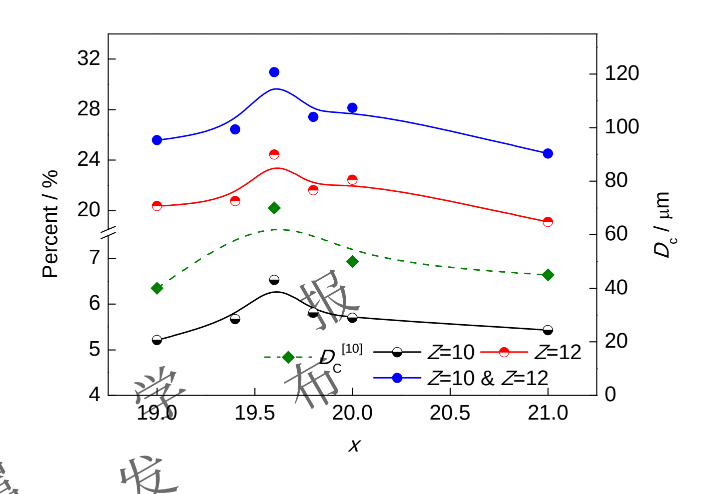
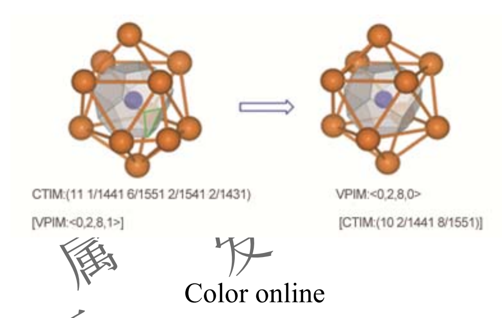


图5 BSAP相关团簇占比及临界厚度(D_c)在$Ni_{100-x}P_x$体系中的变化曲线

Fig.5 Curves of the percent of clusters related to BSAP and critical thickness (D_c) *vs.* x in $Ni_{100-x}P_x$ system



Color online

图6 (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) CTIM团簇与<0, 2, 8, 0>Voronoi多面体对应关系的示意图

Fig.6 Correlation of (11 1/1441 6/1551 2/1541 2/1431) CTIM cluster with Voronoi <0, 2, 8, 0> polyhedron. The triangular plane surrounded by green lines denotes an omitted tiny face in the Voronoi polyhedron index method (VPIM—Voronoi polyhedron index method)

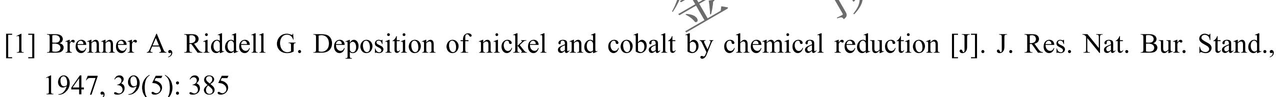
3 结论

(1) 近共晶成分$Ni_{100-x}P_x$ (x=19.0、19.4、19.6、19.8、20.0 和 21.0)非晶合金中存在大量的短程序结构，其中 Ni 原子的团簇属性主要是高配位(Z≥12)的 Frank-Kasper 团簇及其变形结构，典型的化学短程序为$Ni_{Z-2}P_3$；而 P 原子的局域原子组态除了 Z=10 的 BSAP 多面体外，还存在大量高配位(特别是 Z=12)的 Frank-Kasper 结构形态，并且在 VPIM 表征中的大部分 BSAP 多面体其配位数高于 Z=10，典型的化学短程序为$Ni_{12}P$。

(2) P 芯基本团簇的壳层原子全部为 Ni, 它们之间只能通过 VS、ES 和 FS 联结形成扩展团簇，而 Ni 芯基本团簇则还可通过 IS 联结形成中程序结构，甚至与 P 芯基本团簇进一步键合形成 Ni-P 混合团簇。

(3) 近共晶成分$Ni_{100-x}P_x$非晶合金 P 芯 BSAP 多面体及其相关结构在共晶点 x=19.6 时占比最高，与基于约化玻璃转变温度 T_{rg} 和非晶薄带厚度 D_c 表征的非晶形成能力的变化趋势一致，暗示 P 芯 BSAP 团簇对$Ni_{100-x}P_x$非晶合金的形成具有重要影响，其数量很可能可被用来评估快速凝固$Ni_{100-x}P_x$合金的非晶形成能力。

参考文献



[1] Brenner A, Riddell G. Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction [J]. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, 39(5): 385

[2] Sui M L, Lu K. Microstructures of crystallites in nanocrystalline Ni-P alloys [J] Acta Metall. Sin., 1994, 30(9): 413
(隋曼龄，卢柯. 纳米晶体 Ni-P 合金晶粒微观结构的研究 [J]. 金属学报, 1994, 30(9): 413)

[3] Sui M L. An investigation on the recovery behaviors of the lattice distortions in an Ni_3P/Ni nanophase material [J] Acta Metall. Sin., 1998, 34(6): 650

(隋曼龄. Ni_3P/Ni 复相纳米材料晶格畸变的热回复行为研究 [J]. 金属学报, 1998, 34(6): 650)
[4] Budurov S, Fotty V, Toncheva S, et al. The glass-forming ability in the ternary Ni-Co-P and Ni-Cu-P systems [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1991, 133(11): 455
[5] Paseka I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: The internal stress and the activities of electrodes [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53(13): 4537
[6] Hameed R M A, Fekry A M. Electrochemical impedance studies of modified Ni-P and Ni-Cu-P deposits in alkaline medium [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(20): 5922
[7] Nash P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys [M]. Ohio: ASM International, 1991: 2833
[8] Schmetterer C, Vizdal J, Ipser H. A new investigation of the system Ni-P [J].Intermetallics, 2009, 17(10): 826
[9] Huang Q S, Liu L, Li J F, et al. Redetermination of the eutectic composition of the Ni-P binary alloy [J]. J. Phase. Equilib. Diff., 2010, 31(6): 532
[10] Huang Q S, Lu B F, Kong L T, et al. On the glass-forming ability of Ni-P binary alloys [J].Mater. Res. Bull., 2012, 47(8): 1973
[11] Kraus L, Hašlar V, Duhaj P, et al. The structure and magnetic properties of nanocrystalline $Co_{21}Fe_{64-x}Nb_xB_{15}$ alloys [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1997, 226: 626
[12] Cheng Y Q, Ma E. Progress in materials science Atomic-level structure-property relationship in metallic glasses [J]. Prog. Mater. Sci., 2011, 56: 379
[13] Ding J, Cheng Y Q, Sheng H, et al. Short-range structural signature of excess specific heat and fragility of metallic glass-forming supercooled liquids [J]. Phys. Rev. B, 2012, 85(6): 060201
[14] Laws K J, Miracle D B, Ferry M. A predictive structural model for bulk metallic glasses [J]. Nat. Commun., 2015, 6: 8123
[15] Bennett M R, Wright J G. Amorphous films of the transition elements [J]. Phys. Stat. Sol., 1972, 13(1): 135
[16] Lu K, Wang J T. A micromechanism for crystallization of amorphous alloys I. An in situ TEM observation [J]. J. Cryst. Growth, 1991, 112(2-3): 525
[17] Lu K, Sui M L, Wang J T. A micromechanism for crystallization of amorphous alloys Ⅱ. Bulk crystallization process [J]. J. Cryst. Growth, 1991, 113(s1-2): 242
[18] Luo W K, Ma E. EXAFS measurements and reverse Monte Carlo modeling of atomic structure in amorphous $Ni_{80}P_{20}$ alloys [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354(10): 945
[19] Plimpton S.Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. J. Comput. Phys., 1995, 117(1): 1
[20] Mendelev M I, Sordelet D J, Kramer M J. Using atomistic computer simulations to analyze x-ray diffraction data from metallic glasses [J]. J. Appl. Phys., 2007, 102(4): 043501
[21] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L. Constant pressure molecular dynamics algorithms [J]. J. Chem. Phys., 1994, 101(5): 4177
[22] Verlet L. Computer Experiments on Classical Fluids [J]. Phys. Rev., 1967, 159: 98
[23] Finney J L. Random Packings and the Structure of Simple Liquids. Ⅱ. The Molecular Geometry of Simple Liquids [J]. Proc. R. Soc. Lond. A, 1970, 319: 495
[24] Wei Y D, Peng P, Yan Z Z, et al. A comparative study on local atomic configurations characterized by cluster-type-index method and Voronoi polyhedron method [J]. Comput. Mater. Sci., 2016, 123: 214
[25] Mo Y F, Liu R S, Liang Y C, et al. Molecular dynamics simulation on the evolution of microstructures of liquid Zn_xAl_{100-x} alloys during rapid solidification [J] Acta Metall. Sin., 2012, 48(8): 907
(莫云飞, 刘让苏. 梁永超等. Zn_xAl_{100-x} 合金快凝过程中微结构演变特性的分子动力学模拟 [J]. 金属学报, 2012, 48(8): 907)
[26] Wigner E, Seitz F. On the Constitution of Metallic Sodium [J]. Phys. Rev., 1933, 43: 804
[27] Lamparter P. Reverse Monte Carlo simulation of Amorphous $Ni_{80}P_{20}$ and $Ni_{81}B_{19}$ [J]. Phys. Scr.,1995, T57: 72

[28] Swope W C, Andersen H C. 10^6-particle molecular-dynamics study of homogeneous nucleation of crystals in a supercooled atomic liquid [J]. Phys. Rev. B, 1990, 41(10): 7042

[29] Brostow W, Chybicki M, Laskowski R, et al. Voronoi polyhedra and Delaunay simplexes in the structural analysis of molecular-dynamics-simulated materials [J]. Phys. Rev. B, 1998, 57(21): 13448

[30] Yu D Q, Chen M, Han X J. Structure analysis methods for crystalline solids and supercooled liquids [J]. Phys. Rev. E, 2005, 72(5): 051202

[31] Gao W, Feng S D, Qi L, et al. Local Five-Fold Symmetry and Diffusion Behavior of $Zr_{64}Cu_{36}$ Amorphous Alloy Based on Molecular Dynamics [J]. Chin. Phys. Lett., 2015, 32(11): 116101

[32] Honeycutt J D, Andersen H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters [J]. J. Phys. Chem., 1987, 91(19): 4950

[33] Deng Y H, Wen D D, Peng C, et al. Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys [J]. Acta Phys. Sin., 2016, 65(6): 066401
(邓永和, 文大东, 彭超等. 二十面体团簇的遗传：一个与快凝 $Cu_{56}Zr_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数 [J]. 物理学报, 2016, 65(6): 066401)

[34] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, et al. The effect of cooling rates on hereditary characteristics of icosahedral clusters in rapid solidification of liquid $Cu_{56}Zr_{44}$ alloys [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2014, 388: 75

[35] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, et al. Short-range and medium-range order in Ca_7Mg_3 metallic glass [J]. J. Appl. Phys., 2010, 107(8): 083511

[36] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, et al. A track study on icosahedral clusters inherited from liquid in the process of rapid solidification of $Cu_{64}Zr_{36}$alloy [J] Acta Phys. Sin., 2013, 62(19): 196101
(文大东, 彭平, 蒋元祺等. 快凝过程中液态 $Cu_{64}Zr_{36}$ 合金二十面体团簇遗传与演化跟踪 [J]. 物理学报, 2013, 62(19): 196101)

[37] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses [J]. Nature, 2006, 439: 419

